This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-95934

⑤Int. Cl.³ C 08 J 9/02 B 41 F 31/26 識別記号

庁内整理番号 7365-4F 6822-2C 砂公開 昭和56年(1981)8月3日

発明の数 1 審査請求 有

(全 8 頁)

ᡚインク保持多孔体の製造法

願 昭54-172656

②出 願 昭54(1979)12月28日

@発 明 者 青木恂次郎

狛江市東野川 4 丁目20番 8 号

四発 明 者 島崎公義

吹田市山田西1丁目22番地

⑫発 明 者 小森慶久

伊丹市南野字池ノ下78番9号

⑪出 願 人 富士化学紙工業株式会社

大阪市西淀川区歌島 4 丁目 8 番

43号

個代 理 人 弁理士 朝日奈宗太

射 紙 1

1 発明の名称

@特

インク保持多孔体の製造法

2 特許静求の範囲

- 1 室温発泡タイプの被状ウレタンポリマー、 該プレポリマーの改質剤およびインクを混和 し均一に分散せしめた液状物をモールドに注 人し、室温で発泡硬化せしめることを特徴と する、インクをその連続微細孔内に含有する インク保持多孔体の製造法。
- 2 液状ウレタンプレポリマーがイソシアキート成分およびポリエーテル型および(または)ポリエステル型グリコール成分からなるA部と、ポリエーテル型および(または)ポリエステル型グリコール成分、発泡剤、触線および安定剤からなるB部とから構成されるととを特徴とする特許請求の範囲類1項記載の方法。

型 固形 ゴム、反応性 液 ジ ゴムおよび 反応性 モノマーより なる群から 選ばれた少なくとも 1 様 である特許 請求の範囲 第 1 強 記載の方法。

- 4 液状ポリウレタンプレポリマー、熱可塑性 エラストマー室温架橋型原体ゴムまたは液状 ゴムに反応性 1 官能基を有するカップリング 剤が添加されることを特徴とする特許請求の 範囲寒 3 強配載の方法。
- 5 インクが油脂類をピヒクルとし、このもの に着色剤および分数剤を加えて常温で液状な いしベースト状に觀製せられたものである特 許額求の範囲第1項記載の方法。
- 6 液状ウレタンプレポリマー、改質剤およびインクを混合してなる削配液状物に反応性1 官能基を有するカップリング剤を添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項配載の方法。
- 7 ボリエーテル型および(または)ボリエステル型グリコール成分、発泡剤、触媒および安定剤からなるB部に無強剤を添加すること

を特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方 法。

- ・8 ・ 後 動 が 反 応性 1 官能 基を 有する カップリング 列で 被 履された 無機 数 細 粉末または 無機 単結 晶 繊維 である 特許 静 求の 範 囲 第 7 項 記 載の方法。
 - 9 インク保持多孔体がインクロールである特 許請求の範囲第1項記載の方法。
 - 10 インク保持多孔体がインクパッドである特 許額求の範囲第1項記載の方法。

2 発明の許細な説明

本発明はインク保持多孔体の新規な製造法に殴ける。さらに作しくは、室温で発泡硬化せられ、インクをその連載散細孔内に含有するインクロール、インクバッドなどのインク保持多孔体の製造法に関する。

従来よりインクロール、インクパッドなどのインク保持多孔体の製造法としては、主として 粒状もしくは粉末状のポリマーを焼結するか、

な事実を見出し、本発明を完成するにいたつた。 すなわち本発明は、インクと混合される液状 ウレタンプレポリマーを成形時において常温で 発泡せしめると共に、硬化させるといりインク 保持硬質多孔体のまつたく新歩な製造法を提供 するものである。

本発明における前記室温発泡タイプの液状ウレタンプレポリマーは、通常イソシアネート成分およびボリューテル型および(または)ポリエステル型グリコール成分からなるA部と、ポリエーテル型および(または)ポリエステル型グリコール成分、発泡剤、触糞および安定剤からなるB部とから構成される。

前記イソシアホート成分としては、たとえば トリレンジイソシアホート(以下、TDIという)、 ジフェニルメタンジイソシアネート、ビトリレ ンジイソシアホートなどがあげられる。

また前記ポリエーテル型グリコール成分としてはたとえば分子賞 2000 ~ 6000 、より好ましくは 3000 ~ 4000 の高分子費ジボリオールまた

またはポリマーを水溶性塩類と共に成形したあと、前配塩類を溶出せしめるなどして連続微細孔を有する多孔体を形成せしめ、ついでインクを散多孔体内に含浸させるなどの方法が採用されている。

しかしながら、これらの方法にあつては、多 孔体の成形とインクの含浸とをそれぞれ別個に 行なわなければならず、工程がきわめて煩雑と なるばかりでなく、多孔体へのインクの含没が 均一に行なわれず、そのインク含有率にかなり のバラッキが生ずる。

しかるに本発明者ちは銀上の欠点を排除すべるに本発明者ちは銀上の欠点を排除するの欠点を排除する。銀売やオブロの投資を表すって、まずしょうのでは、銀上の欠点を排除し、所定量したのでは、似としてない。などとしてなどとしているととなった。なり、などを提供したるというのでは、などは、のからない、ク保持多孔体を提供したるというがあり、

はトリポリオール(たとえばポリプロピレング リコール、ポリオキシプロピレングリコール、 トリメチロールブロバン、1,2,6 ·· ヘキサント リオールなど)があげられる。

さらに前記ボリエステル型グリコール成分としては、たとえば分子最 2000 ~ 6000 、より好ましくは 3000 ~ 4000 の飽和ポリエステル型グリコール(たとえばアジビン節、無水マレイン

が、コハク部などの酸成分をエチレングリコール、ブロビレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのグリコールと総合反応せしめてえられるエチレンアジベート、ブロビレンサクシネートなど)があげられ、これらは前記ポリエーテル型グリコール成分と適宜併用して用いるととができる。

前記B部に配合される発泡剤としては、たと えば水、フッ化カーボン系発泡剤などがあげら れるが、なかんづく水とフッ化カーボン系発泡 剤とを併用して用いるのが好ましいが、さらに メチレンクロライドのごとも溶剤と水とを併用 して用いてもよい。かかる発泡剤はウレタンプレポリマー中の NCO 含量に対してほぼ等量の割合で配合される。

また触媒としては、たとえばる般アミンと金 異填との併用があげられる。る数アミンとして はたとえばトリエチレンジアミン、ピスし 2 -ジメチルアミノエチル) エーテル、 3 - メチル モルホリン、トリアルキルアミン、 N.N' - ジメ チルピペリジンなどがあげられ、金鯛塩として はたとえばジプチル館ジラウレート、スタナス オクタノエートなどがあげられるが、好ましく はトリエチレンジアミン、ピス(2~ジメチル アミノエチル)エーテルおよびジプチル鶴ジラ ウレートの併用またはw-メチルモルホリン、 N, N' - ジメチルピペリジンおよびスタナスオク タノエートの併用があげられる。これらの触媒 の使用量はウレタンプレポリマー中の NCOの100 モル省に対して三数アミンで 0.3~3モル省、金 **属塩で0.01~0.07 モル劣とされる。**

また安定剤としてはたとえば適量のシリコー

カツブリング削はウレダンプレポリマーの粘度 関整ならびに 該プレポリマーとこれらの無機物 質との様かけ、硬化を行なりものであつて、か かる反応性1官能益を有するカツブリング剤と しては、たとえばチタネート来カウプリング剤 〔たとえばケンリツチベトロケミカル社製のイ ソプロビルトリ(ジオクチルピロホスフェート) チタネート (商品名: KR-38S)、チタニウム (ジオクチルピロホスフェート) オキシアセテ - ト (商品名: KR-1388)、イソプロビルトリイ ソステアロイルチタネート(商品名: KR-TTS)、 さらにイソプロピルイソステアロイルジ4-ア ミノベンソイルチタネート(商品名: KR-37BS) など〕、さらに種々のシラン系カツブリング前、 ジルコネート系カツブリング剤、クロム系カツ ブリング剤などが好適に採用されりる。

なおこれらの発泡剤、酸媒、安定剤、さらに要すれば補強剤に加えて、B部にフタール酸系可関剤などの展剤や通常市販の難燃剤、静電防止剤、着色剤などを必要に応じて適宜加えるこ

ン油・シリコーン樹脂、さらに ** リオキシエチレンアルキルエーテル、 ** リエチレンアルキルフエノレートなどのアルキル系コンパウンドやエトキシ化オレイン酸、トリエタノールアミンモノオレートナどのオレイン系コンパウンドなどの界面活性剤などの 1 種または 2 種以上の混合物、好ましくは ジメチルシリコーン系界面活性剤の単独または併用があげられる。

ともできる。

これち A 部および F 部におけるイソシアネート成分とグリコール成分との割合は、たとえば A 部と B 部とを重量比で 1 : 1 で混合するばあい、 A 部におけるイソシアネート成分がウレタンプレポリマー中の NCO で 7~13 モル省、好ましくは 11 ~ 12 モル省となるように、また NCO/OH がモル比で 1 ~ 2:1 となるように配合するのが好ましい。

本発明における前配改質剤は、ウレタンプレポリマーを発泡硬化させてえられる多孔体の容積率(全容を中の多孔体本体の割合、以下同機)の調整剤として用いられるものであつて、前述のごときウレタンプレポリマーのみを発泡硬化せしめてえられる多孔体はそれ自体、容極率が低く、インクロール、インクパッドとしての使用に渡していない。

 反応性液状マエマ 反応性モノマーなどがあげられ、これらは 1 種または 2 種以上を併用して用いてもよい。

、 前記熱可塑性エラストマーや室温架橋型固体 ゴムはいわば高分子増量剤としての機能を有し、 また前配反応性液状ゴムや反応性モノマーはそ れ自体液状物であるためにウレタンブレポリマー の粘度を増加させず、かつ該プレポリマーの 硬化に数プレポリマーと反応して架橋 反応を行なわせ、えられる多孔体の容積率を調 整する機能を有する。

前記熱可塑性エラストマーとしては、たとえばスチレン・ブタジエンブロックコーポリセー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、ポリエチレン・ブランドポリマー、エチレンブロピレンジエンメチレン(EPDM)、ポリオレフインブレンドポリマー、可塑化ポリ塩化ピニルなどがあけられ、より好ましくは熱可塑性ポリウレック

があげられるが、より好ましくは1艘型ポリウ レタンゴムを用いるのが好ましい。

前記反応性モノマーとしては、たとえばスチレン、アクリル系モノマーなどの被状物があけ ちれる。

これらの反応性被状ゴムや反応性モノマーは ウレタンプレポリマーの配化に際して該プレポ リマーの架橋を行なわせるものであつて、所望 の容積率あるいは気孔率を有するインク保持多 孔体を提供することができる。

これらの改働剤の添加増は、えられる多孔体本体とその微細孔内に含有されるインクとの制合が 25:75 ~ 50:50となり、かつウレタンプレポリマーの被状時における容積率と発泡硬化後の容積率とに基づいて適宜決定されるが、通常レレタンプレポリマー: 改質剤の割合は、延量比で 80:20 ~ 95:5 の範囲から通宜採用される。改質剤の添加量が前記囲より大なるときはえられる多孔体が硬質となり、好ましくない。

本発明において使用されるインクとしては、

コーポリマーがあげられる。

前記室温架橋型固体ゴムとしては、たとえば ニナリルゴム ブタジェンゴム、グロロブレンゴムなどの非架 機のまま使用できる架橋型固体ゴムがあげられる。

これらの熱可塑性エラストマーや室温架橋型 固体ゴムは散粉末状で、ブレボリマーのゴム分 (<u>重量5、以下同様</u>) に対して約5~100 **が**の範囲内でブレボリマー 中に添加される。

なおこれらの固体状ポリマー粉末にあらかじめ前述の補強剤に用いるのと同じ反応性1官能基を有するカップリング剤を添加しておくことによつて、プレポリマーの粘度調整および該プレポリマーと前配カップリング剤とが分子状にからみ合つてプレポリマーの構かけ硬化を行な

また前配反応性液状ゴムとしては、たとえば 末端に反応募を有する 1.2 - ポリブタジエン、 1.4 - ポリブタジエン、ニトリルゴム、クロロ ブレンゴム、 1 液型ポリウレタンなどの液状物

 重合体またはその共重合体であつて、たとえば ユニオン・カーバイド・アンド・カーポン社製 の商品名ユーコン(Ucon)など)、ジェスチル 油したと允はセパシン酵ピスし2-エチルヘキ シル)、セパシン座ピス(1-エチルプロピル)、 アセライン酸(2-エチルヘキシル)、アジピ ン酚ピス(2-エチルヘキシル)など〕、シリ コーン油(たとえば低粘度の直触状ジメチルポ リシロキサンなど)などの合成油、さらにイソ ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸などが あげられる。削削労色剤としては、たとえばオ イルプラック、オイルブルー、オイルレッド、 メチルパイオレツトベース、ニグロシンベース などの染料があけられる。さらに削配分散剤と しては、たとえばソルビタン脂肪酸エステル、 ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、 **グリセリン脂肪酢エステル、プロピレングリコ** ール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール 脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキル エーテル、硬化ヒマシ油誘導体、ポリオキシエ

すると共に、たちれる多孔体本体の前記改質剤および(または)補強剤による補強効果を向上せしめる。しかして本発明における前配液状物への反応性1 官能基を有するカップリング剤の添加量は、配合中のゴム分に対して 0.1 ~ 1%、好ましくは 0.2 ~ 0.4 %の範囲であるのが好ましく、前述のでとき補強剤および(または)改質剤に対する反応性1 官能差を有するカップリング剤の使用に代えて、あるいはこれちと併用して用いることができる。

以上述べたどと、本発明の方法は、削述でとく、本発明の方法は、削がしているものでは、からなるのでは、対しているために、所定のインクがあるために、所定のインクの含有量を任意に変えるができ、しかも数多孔体の発泡成形が加熱するとなった。といるは、またのでは、またのに有利であり、また火

チレンヒマシ油などがあげられる。とれらの油脂類、糖色削および分散剤はそれぞれ 75 ~ 95 部(承景部、以下同様)、 5~20 部および 5 部以下、好ましくは 0.1 ~ 2 部の割合で配合される。

かくしてえられる本発明におけるインクは前記ウレタンプレポリマーと改質剤との合計数25~70部に対して50~ 75 部の割合で混合され、 液状物を形成する。

たお本発明においては、削述のでときウレタンフレポリマー、改働組およびインクを混合してえられる液状物に直接反応性1官能基を有するカップリング剤を添加してもよく、このはあいえられる液状物の流れ特性が向上すると共に、健化したポリウレタンゴムと改質剤との界面の結合医療という利点を有する。かかる反応性1官能基を有するカップリング剤としては、たらにカップリング剤がそのまま使用される。これらのカップリング剤の前記液状物に流動性を付与

災などの心配もなく、さらに通常の加熱成形で えられる発泡体にみられるごとき有機化合物の 分解残液などが存在することがない。

しかして本発明においてえられるインク保持 多孔体は通常のインクロール、インクパッドと 同じ微細孔(約5~50×の大きさを有する)を 有し、前述のごとく該微細孔内にインクが均一 に含有され、その使用時においてもインクが飛 散することがない。

本発明における前記ゥレタンポリマー(A 都と B 都とからなる)、改質剤およびインクは通常のデスペンサーなどを用いて均一に混合分散されたのち、所定のモールドに注入され、常温で発泡硬化せられるが、以下前配各成分の混合方法について説明する。

るものである。

つぎに実施例をあげて本発明の方法を説明する。

実施例 1

常温発泡型ポリウレタンポリマーの A 部および B 部としてつぎの配合のものを用いた。

成 分	重量部
▲ 部	
TDI	382.8
ポリプロピレングリコール (分子 戴 3000)	1500.0
в ##	
ポリプロピレングリコール (分子量 3800)	1850.0
*	32.0
フツ化カーポン	20.0
シリコーン油	0.2
ピス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル	1.2
ジプチル餅ラウレート	0.45
a f	3786.65

ただし、プレポリマー A 部中の NOO 含量は

これら各成分からなる液状物は常温で約5~15分間で発泡硬化が完了する。かくして所定量のインクをその連続数細孔内に均一に含有するインク保持多孔体がえられ、このものはインクロール、インクパッドとして好適に使用せられ

7.25 モルまである。

これらのウレタンプレポリマー A 部と B 部とを重量比で 1:1 に混合して塞温で発泡硬化したと 8 の を 5 れる 多 孔体 の 容 種 半 は 0 03 であ つ た。一方、 これらのウレタンプレポリマーの B 成分 100 部に対して改質剤として熱可塑性ポリエステルエラストマー 10 部に KR-38S の 0.2 部を混合してなるものを調製し、またインクとしてつぎの組成からなるインクを調製した。

Æ	支 分	重量部
オイル	ブラック	10
ニグロ	シンベース	5
メチルバ	イオレットペース	1
イソス	テアリン酸	4 0
鉱	抽	44

ウレタンプレポリマーの A 部と前記改質 B 部とをそれぞれ第 1 成分および第 2 成分とし(重量比で 1:1 の割合)、さらに A 部および改質 B 部の総量 100 部に対し第 3 成分として前記インク 200 部を用いた。

これらの第1~3成分をデスペンサーで混合 し、えられた液状物をモールドに吐出させてラ イズタイム4分、ゲルタイム1分(ただし、ゲ ル化は40℃の加温下で行なつた)で発泡硬化を 行なわせ、容積率が0.40であるインクロールを また。

実施例 2

ボリウレタンプレボリマー A 都および B 都と してつぎの配合のものを用いた。

成 分	重量部
A SEE *	
TDI	382 - 8
ポリエチレングリコール (分子量 3000)	750-0
B € €	
ポリエチレングリコール (分子量 3975)	993.7
ひまし油	95.0
*	26.0
フッ化カーポン	10.0
シリョーン油	0.2

前記ウレタンプレポリマーの A 部と B 部とが 重量比で 1:1 の割合となるように、前記第 1 ~ 3 成分をデスペンサーで混合し、 えられた液状 物をモールドに吐出させてライズタイムを 6 分、 ゲルタイムを 12 分でゲル化したあと、 60 で 30 分間加温してゲル化を完了させ、 谷穂率が 0・42 であるインクバッドをえた。

突施例 3

ゥレタンプレボリマーの A 部および B 部としてつぎの配合のものを用いた。

成 分	重量部
A 8%	
TDI	382 - 8
プロピレンアジベート (分子量 3000)	750 .0
B #K	
ポリエチレングリコール (分子量 3975)	993.7
ひまし油	95.0
*	26.0
フッ化カーポン	10.0

トリエチレンジプセン

1.0

ジプチル 鶴 ジラウレート

0.35

81

2493.05

ただし、プレポリマー A 部中の NCO 含量は 12.58 モルダである。

これらのウレタンプレポリマーA部とB配と を重量比で 1:1 に混合して室温で発泡硬化させたときのえられる多化体の容積率は0.04であった。

一方、ウレタンプレポリマー A 部を第1 成分とし、ウレタンプレポリマー B 部に実施例 1 で用いたと同じインクを A 部および B 部のウレタンプレポリマーとつぎの改質剤との総量 100 部に対して 150 部の割合で配合したものを第2 成分とし、さらに改質剤として反応性液状ゴムであるオリゴエステルアクリレート (東亜合成化学工業構製の商品名アロニックス M-5700)を A 部および B 部のウレタンプレポリマーの総量 100 部に対して 8 部の割合で用い、これを第3 成分とした。

シリコーン油 0.2

ピス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル 1.0

ジプチル 鑑 ラウレート

計 2259.05

ただし、プレポリマー A 部中の NCO 含量は 12.58 モル系である。

これらのウレタンプレポリマー A 部と B 部とを重量比で 1:1 に混合して室温で発泡硬化させたときのえられる多孔体の容積率は約0.04であった。

一方、ウレタンブレポリマー A 那を第1成分とし、ウレタンブレポリマー B 配 100 部に対し 改質剤としてポリ塩化ビニル 5 配にジオクチルフタレート 1 部および KR-138% の 0・2 部を混合したものを第2成分とし、これらを前記 A 部と B 部とが重量比で 1:1 の割合となるようにデスペンサーで混合し、さらにこのものに実施例で 用いたと同じインクをウレタンブレポリマーと 改質剤の総量 100 部に対して 230 部で第3 成分とし、混合分散せしめて液状物をえた。ついて

この版状物をモールドに吐出してライズタイム 5分、グルタイム 8 分にて発泡硬化させて容額 準が 0.38 のインクロールをえた。

实施例 4

ウレタンプレポリマーとしてつぎの配合のものを用いた。

成 分	重量部
A #BS	
TDI	382-8
・プロピレンアジペート (分子量 3000)	1500 - 0
B 部	
ポリエチレングリコール (分子量 3800)	1850.0
*	32.0
フツ化カーポン	20.0
シリコーン油	0 . 2
ピス (2 -ジメチルアミノエチル)エーテル	1 . 2
ジプチル鍋ジラウレート	0 . 4 5
āf	3786.65

ただし、ブレポリマー A 部中の NCO 含量は

モールドに吐出させてライズタイム 4 分、 ゲル タイム 5 分で発泡硬化させて容 棲率が0.40のイ クバッドをそれぞれえた。

これらの実施例1~4でえられた各インクロールおよびインクパッドはいずれも適度な硬度を有し、かつその微細孔内にインクが均一に含有されたものであつた。

等 許 出 顧 人 富士化学紙工業株式会社 代 組 人 弁 埋士 朝 日 奈 宗 太 7.52 モルダである。

これらのウレタンプレポリマーA部とB部とを重量比で 1:1 に混合して電温で発泡硬化させたときのえられる多孔体の容積率は0.03であった。

一万、ウレタンプレポリマー A 部を第 1 成分とし、補強剤として K R - T T S で 要徴した 粒径が 0・0.5 ~ 0・1 μ の 範囲 に ある 炭酸カ ルシウム を 用い、これを ウレタンプレポリマー 100 部に対して 4 部の 割合でウレタンプレポリマー B 部と混合したものを 第 2 成分とし、さらに実施例 1 で用いたと同じインクを それぞれウレタンプレポリマーと 酌記補 強剤との総量 100 部に対して 120 部の割合で第 3 成分とした。

なお前記 KR-TTSで被置された炭酸カルシウムは表面無処埋の炭酸カルシウム粉末100gを
KR-TTS の 3g およびイソプロビルアルコール3g
と共に、ボールミル中で室温下 4 時間混合した
のち、俗剤を揮発させてえられたものである。
前記各第1~3 成分をデスペンサーで混合し、